

연속식 증류탑의 설계

조 정 호

동양대학교 화학공학과 교수

Continuous Distillation Column Design

Jungho Cho

Department of chemical engineering, Dongyang university

1. 서 론

증류라고 하는 것은 분리하고자 하는 성분들간의 끓는점 차이(좀 더 엄밀하게 말하면 상대휘발도차)를 이용해서 혼합물 중에서 원하는 성분의 순도를 높이는 분리조작이다. 여기에서는 물과 메탄올 이성분 혼합물에서 각각의 순수한 성분들로 분리하기 위한 증류탑을 설계하는 과정에 대해서 알아보기로 한다. 먼저 증류탑은 여러 개의 트레이로 구성된 단과 응축기 및 재비기로 구성되어 있다. 이 장에서는 분리하고자 하는 성분들간의 상대휘발도 개념의 도입과 이를 이용해서 분리에 필요한 최소이론단수와 최소환류비 및 이론단수와 실제 환류비의 계산에 대해서 알아본다.

2. McCabe-Thiele Method

먼저 분리하고자 하는 성분간의 상대휘발도를 도입하기 전에 증류탑에서 임의의 성분 i 에 대한 K -value를 다음과 같이 정의한다.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

여기서

x_i : 액상에서 i 성분의 조성

y_i : 기상에서 i 성분의 조성

그러면, 라울의 법칙으로부터 i 성분의 K -value는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{vap}}{P} \quad (2)$$

여기서

P : 전압

P_i^{vap} : i 성분의 증기압

이제 i 성분과 j 성분간의 상대휘발도, α_{ij} 를 도입하면 다음과 같다.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_i^{vap}/P}{P_j^{vap}/P} = \frac{P_i^{vap}}{P_j^{vap}} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (3)$$

여기서 성분 i 가 성분 j 보다 좀 더 휘발성이 큰 성분으로 정의한다. 그리고, 식 (3)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (4)$$

증류탑의 계산에서 위의 식 (4)를 평형선의 방정식이라고 부른다. (3)식에 의하면 상대휘발도는 각 성분의 증기압의 비와 같다. 여기에서 메탄올(1)과 물(2)의 증기압에 대한 Antoine 표현식을 쓰면 다음과 같다.

$$\log P_1^{vap}(kPa) = 7.23029 - \frac{1595.671}{t(^{\circ}C) + 240.905} \quad (5)$$

$$\log P_2^{vap}(kPa) = 7.06252 - \frac{1650.270}{t(^{\circ}C) + 226.346} \quad (6)$$

80°C에서 각 성분의 증기압을 구하면, $P_1^{vap}=181.08\text{kPa}$, $P_2^{vap}=47.38\text{kPa}$ 이다. 이로부터 두 성분 사이의 상대휘발도는 $\alpha_{12} = \frac{181.08}{47.38} = 3.82$ 가 된다. 이 경우에 대해서 액상과 기상의 메탄올의 조성 사이의 관계식을 그래프로 나타내면 다음 Figure 1과 같아진다.

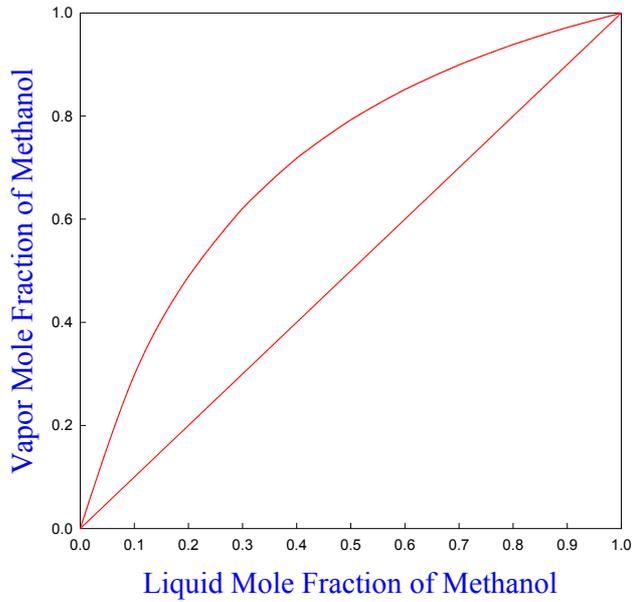


Figure 1 : 메탄올과 물 사이의 평형 조성관계식

또한 증류탑으로 주입되는 원료단에서의 수지식을 세워 보면 다음의 식 (7)과 같아지고 이를 공급단의 방정식이라고 한다.

$$y = -\frac{1-f}{f}x + \frac{x_F}{f} \quad (7)$$

여기서

x_F : 원료 주입액의 조성

f : 원료중 증기의 분율

원료 중 증기의 분율, f 는 다음의 5가지 경우에 해당하는 값을 가질 수 있다. 그리고, 각각의 경우에 대한 공급선의 방정식의 표현은 Figure 2에 나타내었다.

첫째, $f < 0$ (과냉각 액체)

둘째, $f = 0$ (포화액)

셋째, $0 < f < 1$ (증기-액 혼합액)

넷째, $f = 1$ (포화증기)

다섯째, $f > 1$ (과포화 증기)

위의 각각의 경우에 대해서 알아보자. 우선 첫 번째 경우는 원료액이 과냉각 액체상태로 증류탑으로 주입되는 경우이다. 이것을 그림으로 나타내 보면 Figure 2와 같다.

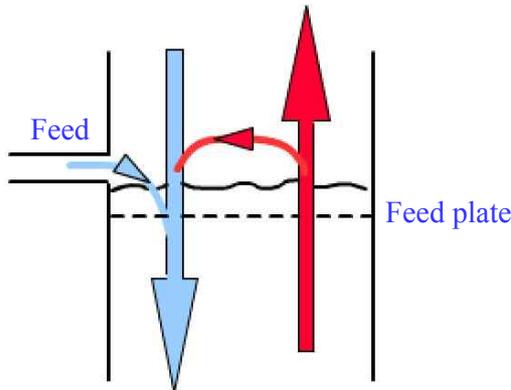


Figure 2 : Cold liquid feed

이 경우 원료액의 온도는 기포점 온도보다 낮다. 따라서 원료액이 증류탑의 공급단에 주입되면 원료액은 모두가 증류탑의 아래로 향한다. 그 뿐만 아니라 원료액이 과냉각되어 있으므로 공급단을 향해서 올라오는 증기의 일부를 응축시킨다. 과냉각된 원료액의 경우에는 증기의 분율이 없을 뿐 아니라 아랫단에서 올라오는 증기의 일부마저도 동반해서 응축시켜 버리므로 이 경우 " $f < 0$ "로 표현한 것이다. 특별히 $f = -1$ 인 경우 공급선의 기울기는 $-\frac{1-f}{f} = -\frac{1-(-1)}{-1} = 2$ 가 된다. 이에 대한 결과는 Table 1에 요약해 놓았다.

두 번째 경우는 원료액의 상태가 포화액체 상태로 주입되는 것이다. 이 경우는 Figure 3과 같이 표현할 수 있다.

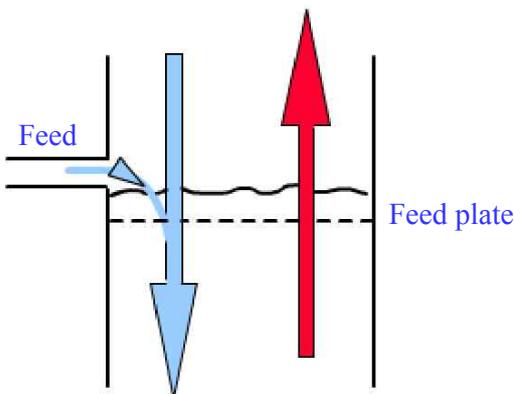


Figure 3 : Saturated liquid feed

이 경우 원료액의 온도는 포화액체 상태로써 기포점 상태가 된다. 따라서 원료액이 증류탑의 공급단에 주입되면 원료액은 모두가 증류탑의 아래로 향한다. 포화액체 상태의 경우 증기가 하나도 없으므로, " $f = 0$ "이 될 것이다. 또한 공급선의 기울기는 $-\frac{1-f}{f} = -\frac{1-0}{0} = \infty$ 가 된다. 이에 대한 결과 역시 Table 1에 요약해 놓았다.

세 번째 경우는 원료가 증기-액 공존상태로 주입되는 것이다. 이 경우는 Figure 4와 같이 나타난다.

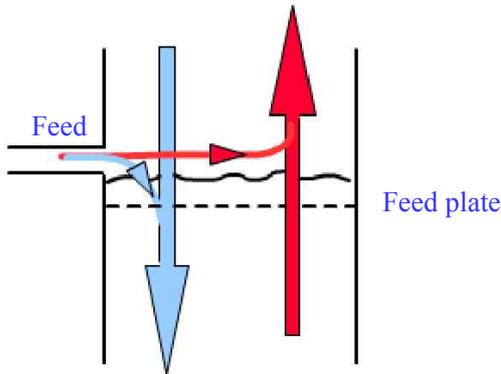


Figure 4 : Vapor-liquid two phase feed

원료액중 증기분율은 공급단의 위로 향하고 원료액중 액체 성분은 증류탑의 아래로 향한다. 이 경우 원료는 증기와 액상이 공존하므로 증기분율 f 는 0과 1 사이에 놓이게 된다. 특별히 $f = 0.5$ 인 경우 공급선의 기울기는 $-\frac{1-f}{f} = -\frac{1-0.5}{0.5} = -1$ 이 된다. 이것은 대각선과 거울상을 이루게 된다. (Table 1 참조)

네 번째 경우로 원료액이 포화증기상태로 공급되는 경우는 Figure 5에 나타내었다.

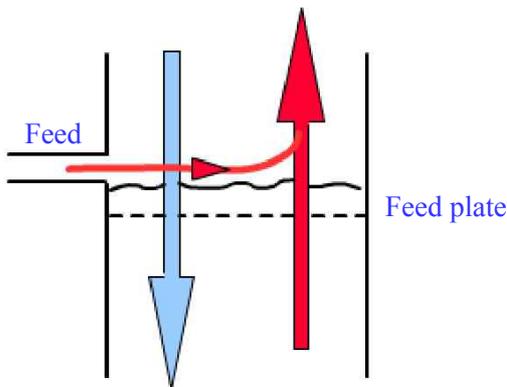


Figure 5 : Saturated vapor feed

원료액이 포화증기상태이므로 원료는 공급단으로 주입된 후 전량 증류탑의 위로 향한다. 따라서 증기의 분율 $f = 1$ 이 된다. 따라서 공급선의 기울기는 $-\frac{1-f}{f} = -\frac{1-1}{1} = 0$ 이 된다.

마지막으로 원료가 과열증기로 주입되는 경우는 다음 Figure 6과 같이 표현될 수 있다. 원료액이 과열증기 상태이므로 공급단으로 주입된 후 전량 증류탑의 위로 상승할 뿐만 아니라 공급단의 바로 윗단에서 내려오는 액체의 일부를 증발시켜서 동반 상승하게 된다. 따라서 증기분율 $f > 1$ 이 된다. 특별히 $f = 2$ 인 경우 공급선의 기울기는 $-\frac{1-f}{f} = -\frac{1-2}{2} = 0.5$ 가 된다.

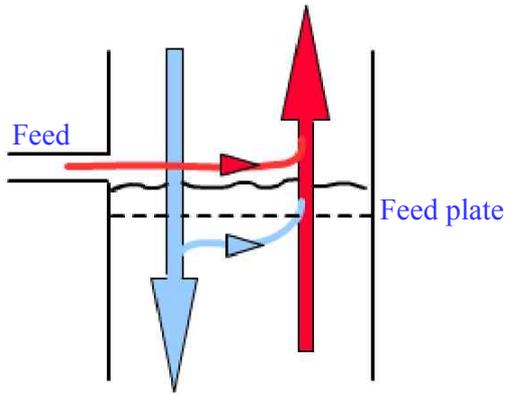


Figure 6 : Superheated vapor feed

Table 1 : 공급액의 조건에 따른 공급선의 기울기와 평형선과의 교점의 좌표

	Fraction Vaporized, (f)	Slope $-\frac{1-f}{f}$	Concentration, Mole fraction of Methanol		Feed condition
			Liquid x_B	Vapor y_D	
(a)	-1.0	2	0.6995	0.8989	Sub-cooled liquid
(b)	0.0	∞	0.5000	0.7925	Saturated liquid
(c)	0.5	-1	0.9545	0.0455	Two-phase
(d)	1.0	0	0.2075	0.5000	Saturated vapor
(e)	2.0	0.5	0.1011	0.3006	Superheated vapor

예제로써 탑상제품으로 메탄올의 순도를 95mole%로 뽑고, 탑저제품으로 물의 순도를 95mole%로 얻어낸다고 하자. 또한 원료액의 메탄올의 조성 $x_F = 0.5$ 이며 공급액의 조건은 증기와 액의 분율이 서로 반반씩이라고 하자. 즉, 이 경우 $f = 0.5$ 이다. 이 경우 평형선과 공급선을 그리면 Figure 7과 같아진다. Figure 7의 평형선과 공급선의 교점의 좌표는 (0.3385, 0.6615)이다. 이 교점의 좌표는 뒤에서 분리에 필요한 최소환류비를 결정하는데 유용하게 사용된다.

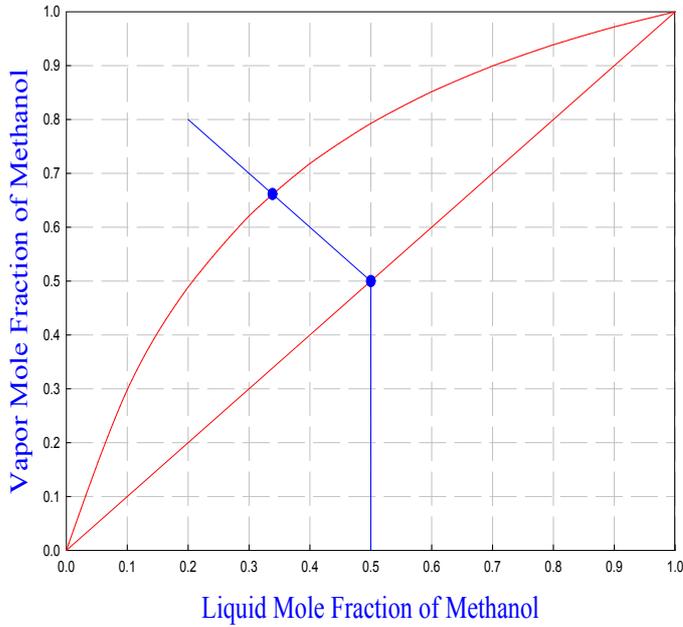


Figure 7 : 메탄올-물계의 평형선과 공급선($f = 0.5$ 인 경우)

평형선과 공급선을 결정했으므로 다음 단계는 정류부에 대한 조작선의 방정식을 유도하는 것이다. 정류부(Rectifying section)는 증류탑에서 공급단의 윗쪽에 해당한다. 이를 그림으로 도시하면 Figure 8과 같다.

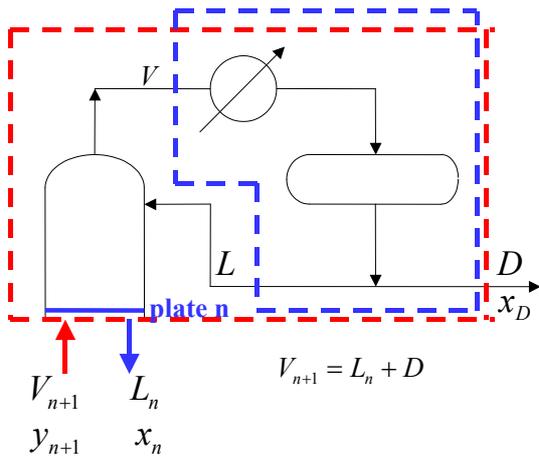


Figure 8 : 증류탑의 정류부에 대한 모식도

Figure 8에서 빨간 점선으로 표시한 부분에 대한 성분 물질수지식을 취해보면 식 (8)과 같아진다.

$$V_{n+1}y_{n+1} = L_nx_n + Dx_D \quad (8)$$

여기에서 MaCable-Thiele법의 가장 기본적인 가정은 “각 성분의 몰당 증발잠열이 서로 같다.”라는 것이다. 이 가정에 의하면 각 단을 흐르는 증기와 액의 몰유량은 일정하다. (왜?) 따라서 하침자를 생략하고 y_{n+1} 에 대해서 정리하면 식 (9)와 같이 쓸 수 있다.

$$y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{Dx_D}{V} \quad (9)$$

또한 Figure 8에서 파란색 점선으로 표시한 부분에 대해서 총괄물질수지를 취해 보면 식 (10)과 같아진다.

$$V = L + D \quad (10)$$

여기에서 환류비(Reflux ratio)를 다음과 같이 정의해 보자.

$$R = \frac{L}{D} \quad (11)$$

위의 (10)식과 (11)식을 (9)식에 대입해서 정리하면 다음과 같이 정류부에 대한 조작선의 방정식을 얻는다.

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (12)$$

여기서

R : 환류비

x_D : 탑상 제품의 조성

Figure 7에서 정류부에 대한 조작선의 방정식을 추가하면 Figure 9를 얻는다. Figure 9에 의하면 정류부의 조작선은 점 (0.95, 0.95)를 지나고 공급선 상의 어느 한 점을 지난다. 조작선의 y축 절편은 (0, 0.3385)이다. 이것은 정류부 조작선의 최소기울기보다 크다. 조작선의 기울기를 구해 보면

$$\frac{R}{R+1} = \frac{0.95 - 0.3385}{0.95 - 0} = 0.6437 \text{가 되므로 이 경우 환류비는 } 1.8065 \text{가 된다.}$$

정류부 조작선의 기울기를 결정했으므로 다음 단계는 회수부에 대한 조작선의 방정식을 구하는 것이다.

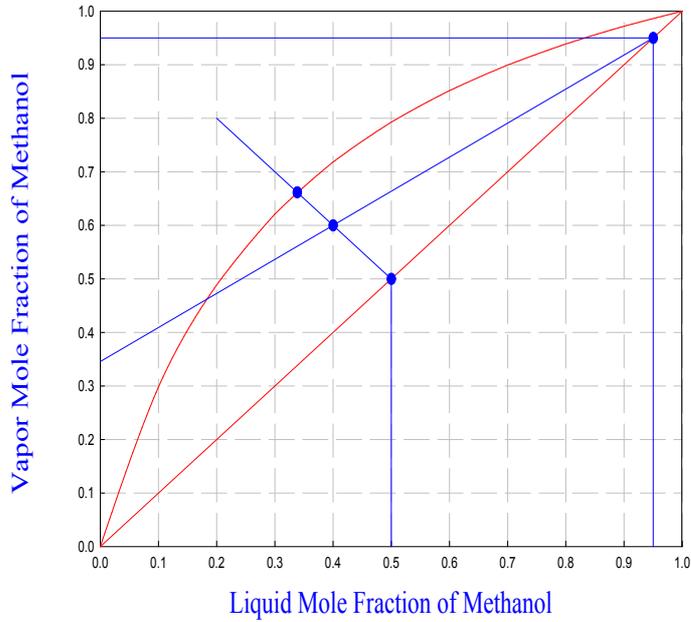


Figure 9 : 메탄올-물계의 평형선, 공급선과 정류부 조작선($f = 0.5$ 인 경우)

회수부(Stripping section)를 그림으로 나타내 보면 다음 Figure 10과 같다.

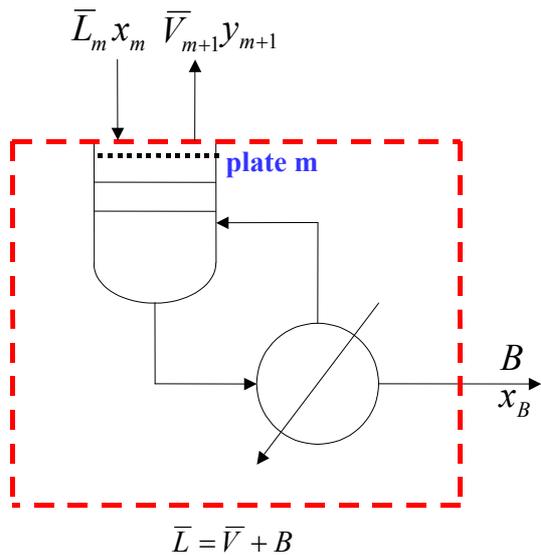


Figure 10 : 증류탑의 회수부에 대한 모식도

Figure 10에서 빨간 점선으로 표시한 부분에 대한 성분 물질수지식을 취해보면 식 (13)과 같아진다.

$$\bar{L}_m x_m = \bar{V}_{m+1} y_{m+1} + Bx_B$$

(13)

여기에서 MaCable-Thiele법의 가장 기본적인 가정은 “각 성분의 몰당 증발잠열이 서로 같다.”라는 것이다. 이 가정에 의하면 각 단을 흐르는 증기와 액의 몰유량은 일정하다. (왜?) 따라서 하첨자를 생략하고 y_{m+1} 에 대해서 정리하면 식 (9)와 같이 쓸 수 있다.

$$y_{m+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}} x_m - \frac{Bx_B}{\bar{V}}$$

(14)

또한 Figure 10에서 총괄물질수지를 취해 보면 식 (15)와 같아진다.

$$\bar{L} = \bar{V} + B \tag{15}$$

(15)식을 (14)식에 대입하면 최종적으로 회수부에 대한 조작선의 방정식인 식 (16)을 얻는다.

$$y_{m+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{L} - B} x_m - \frac{Bx_B}{\bar{L} - B} \tag{16}$$

위의 (16)식은 공급선의 대각선 상의 한 점인 $(x_B, x_B) = (0.05, 0.05)$ 를 지나고 또한 공급선과 정류부 조작선의 교점인 $(0.4, 0.6)$ 을 지나야 한다. 따라서 회수부 조작선을 도시하면 Figure 11과 같아진다. 아래의 Figure 11에서 보면 계단작도를 통한 증류탑의 이론단수를 결정하는 방법도 도시하였다. 계단작도를 하는 과정은 우선 탑상제품의 조성인 점 (x_D, x_D) 에서 시작하여 수평으로 직선을 그어서 평형선과 만나는 점에서 수직으로 내려 그어서 정류부의 조작선과 만나는 점에서 다시 수평으로 직선을 긋는 작업을 반복한다. 계단작도를 계속해 나가다가 공급선과 정류부의 조작선이 만나는 점의 x좌표를 넘어서면 수직으로 내려 그어서 이번에는 회수부의 조작선과 만나는 점에서 다시 수평으로 긋는다. 이렇게 해서 계단작도를 통해 얻는 메탄올 회수탑의 이론단수는 7단이다.

이번에는 최소이론단수를 구해 보자. 최소이론단수는 전환류 조건하에서 이루어진다. 전환류에서는 제품이 생산되지 않는다. 또한 원료유도 처음에 한번 주입하고 연속적으로 주입시키지 않는다. 따라서 공급선의 방정식이 무의미해진다. 이 경우 환류비가 무한대로 증가하면 정류부와 회수부의 조작선의 기울기가 1에 근접하므로 이 경우 대각선과 같아진다. 따라서 최소이론단수는 Figure 12와 같이 약 4.5단 근처가 됨을 알 수 있다.

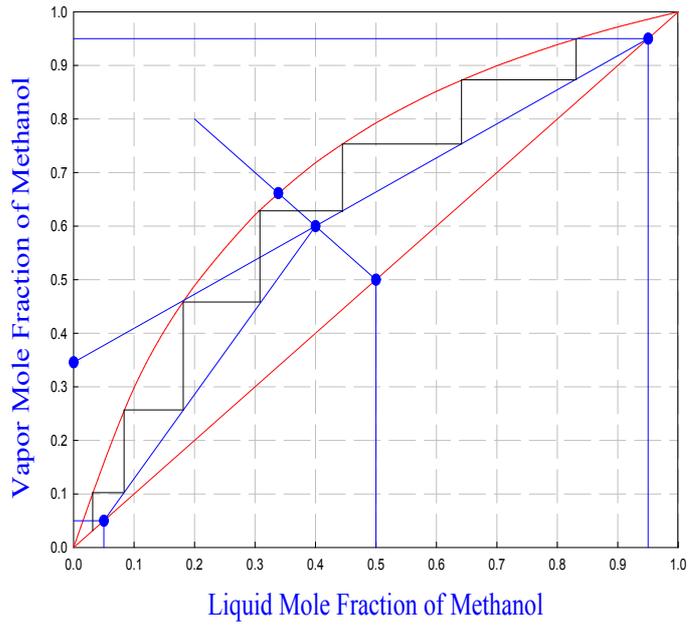


Figure 11 : 정류부와 회수부의 조작선과 계단작도를 이용한 이론단수의 결정

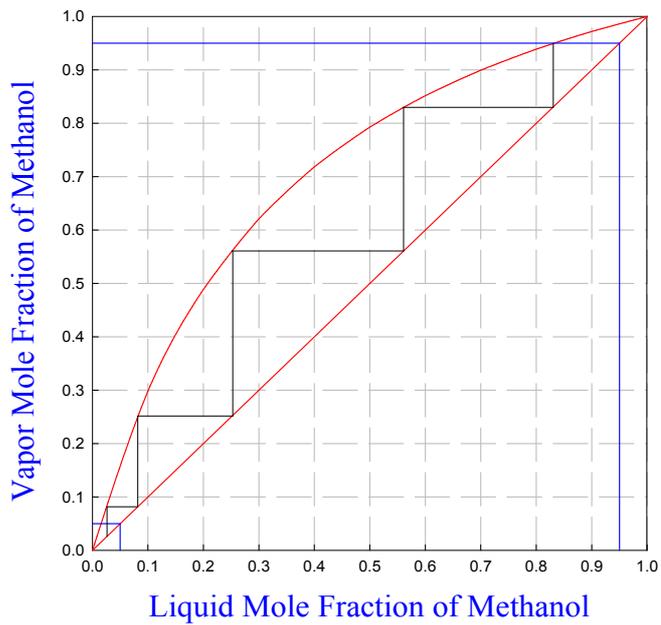


Figure 12 : 전환류 조건하에서 구한 최소이론단수의 결정

3. PRO/II with PROVISION을 이용한 메탄올 회수공정의 모사

화학공정 모사기(Chemical Process Simulator)란 화학공정을 열역학을 이용하여 수학적으로 모델화하고 이를 컴퓨터 하드웨어를 이용하여 실제 정유 및 석유화학공장에서 일어나는 상황을 묘사하는 소프트웨어라고 정의할 수 있다. 앞장에서는 McCabe-Thiele법을 이용한 계단작도를 통한 메탄올 회수탑의 이론단수를 결정하는 과정을 알아보았다. 이 장에서는 범용성 화학공정 모사기인 PRO/II를 이용해서 분리에 필요한 최소이론단수와 최소환류비 및 최적환류비의 결정을 통한 이론단수를 결정하는 과정을 알아보기로 한다. 다음장에서는 같은 과정을 ASPEN PLUS 화학공정 모사기를 이용한다.

McCabe-Thiele법을 이용해서 수작업으로 이론단수를 결정할때는 물-메탄올계가 이상용액이라고 간주하였는데 여기에서는 비이상용액으로 간주하여 풀이를 진행해 나간다. 그 이유는 다음의 Figure 13에서 Figure 15까지의 그림을 보면 알 수 있을 것이다.

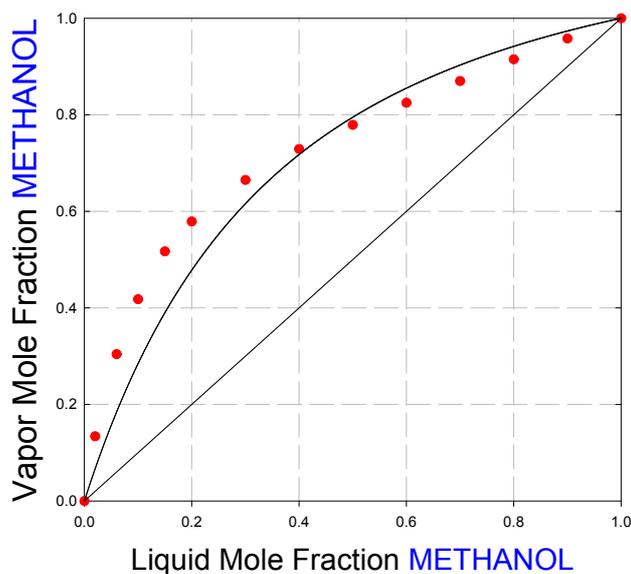


Figure 13 : 물-메탄올계의 이성분계 기액 상평형 실험치와 계산치(이상용액)의 비교

위의 Figure 13에서 보면 메탄올의 농도가 높은 쪽(정류부)에서는 실험적인 상대휘발도보다 계산된 상대휘발도 값이 더 큰 것을 알 수 있다. 그러므로 이 경우에는 정류부의 단수는 실제 필요한 단수보다 더 적게 추산될 것이고 반대로 메탄올의 농도가 낮은 회수부쪽에서는 실험적인 상대휘발도가 계산적인 상대휘발도 값보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 따라서 회수부의 단수는 실제 필

요한 단수보다 더 많게 추산될 것이다. 이번에는 Figure 14에 나타난 바와 같이 SRK 상대방정식을 이용해서 메탄올-물계의 기액 상평형을 추산한 경우를 살펴 보자.

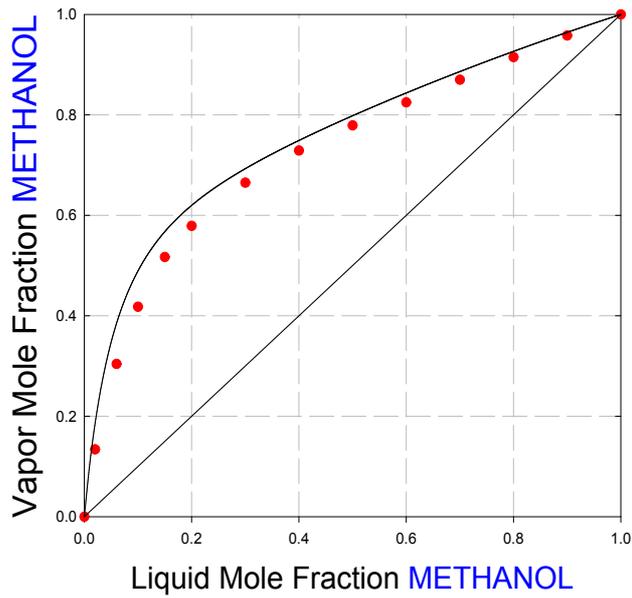


Figure 14 : 물-메탄올계의 이성분계 기액 상평형 실험치와 계산치(SRK 상대방정식 이용)의 비교

이 경우는 전반적으로 실험적인 상대휘발도값보다 SRK 상대방정식을 이용해서 계산한 상대휘발도값이 큰 것을 알 수 있다. 따라서 실제 필요한 이론단수보다 약간 적게 추산될 것이다.

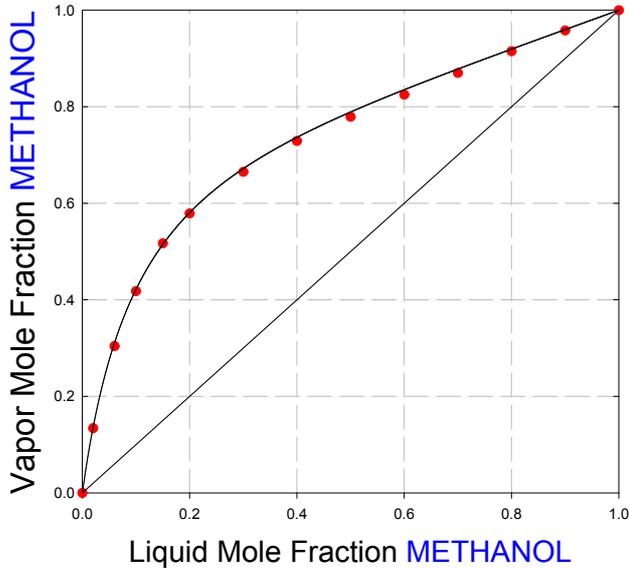


Figure 15 : 물-메탄올계의 이성분계 기액 상평형 실험치와 계산치(NRTL 모델식 이용)의 비교

이번에는 마지막으로 NRTL 액체활동도계수 모델식을 이용해서 메탄올-물계의 기액상평형을 추산한 것을 Figure 15에 나타내었다. 이 경우에는 전 조성범위에 걸쳐서 실험적인 상평형 데이터와 NRTL 추산치가 일치함을 알 수 있다. 따라서 이 장에서는 NRTL 활동도계수 모델식을 이용해서 물-메탄올 계의 증류공정을

모사한다. 첫 번째 단계로 분리에 필요한 최소이론단수와 최소환류비 등을 결정하는 일일 것이다. 그런데, 앞장에서 공급액의 조건을 증기와 액이 서로 반씩 혼합되어 있다고 했으므로 먼저 이 조건을 만족하는 공급액의 온도와 압력을 결정해 보자. 원료액의 공급압력은 1.2bar라고 가정하면 이 압력조건에서 증기의 분율이 50mole%인 온도를 구하면 된다. 이는 Flash 계산을 통해서 결정할 수 있다. 다음에 PRO/II를 이용한 Flash 계산의 Keyword 입력 파일과 결과를 요약해 놓았다.

PRO/II Keyword Input Listing

```
TITLE PROJECT=CLASS, PROBLEM=STEP1, USER=JHCHO, DATE=06/19/01
PRINT INPUT=ALL, FRACTION=M, PERCENT=M
DIMENSION METRIC, TEMP=C, PRES=BAR
SEQUENCE PROCESS
COMPONENT DATA
LIBID 1,METHANOL/2,WATER
THERMODYNAMIC DATA
METHOD SYSTEM=NRTL
STREAM DATA
PROPERTY STREAM=1, TEMPERATURE=25, PRESSURE=1.2, PHASE=M, &
RATE (M)=100, COMPOSITION (M)=1,50/2,50
UNIT OPERATIONS
FLASH UID=F01
FEED 1
PRODUCT M=2
TPSPEC
SPEC STREAM=2, VFRAC, VALUE=0.5
END
```

PRO/II Keyword Output Summary

```
FLASH ID F01
```

```

NAME
FEEDS 1
PRODUCTS MIXED 2
    VAPOR
    LIQUID
TEMPERATURE, C 81.973
PRESSURE, BAR 1.200
PRESSURE DROP, BAR 0.000
MOLE FRAC VAPOR 0.50000
MOLE FRAC LIQUID 0.50000
DUTY, M*KCAL/HR 0.54611
FLASH TYPE SPEC-P

```

PRO/II를 이용한 모사 결과에 의하면 증기의 분률이 50%가 되는 온도는 81.973℃이다. 이제 다음 작업은 SHORTCUT 모델을 이용하여 분리에 필요한 최소이론단수와 최소환류비를 결정하는 일이다.

PRO/II Keyword Input Listing

```

TITLE PROB=STEP2, PROJ=CLASS, USER=Dr_JHCHO
DIME METRIC, PRES=BAR, TEMP=C
PRINT INPUT=ALL, RATE=M, PERC=M
COMP DATA
LIBID 1, METHANOL/2, WATER
THERMO DATA
METHODS SYSTEM=NRTL
STREAM DATA
PROP STRM=1, TEMP=81.973, PRES=1.2, RATE=100, COMP=1, 50/2, 50
UNIT OPERATIONS DATA
SHORCUT UID=S01
FEED 1
PROD STREAM=2, PRES=1.05, RATE=50
PROD STREAM=3, PRES=1.30
COND TYPE=TFIX, TEMP=45
EVAL MODEL=CONV, KEYL=1, KEYH=2
SPEC STREAM=2, COMP=2, PERC, VALUE=5
SPEC STREAM=3, COMP=1, PERC, VALUE=5
END

```

PRO/II Keyword Output Summary

----- TOTAL STREAM RATES -----						
STREAM + PHASE	MOLES KG-MOL/HR	WEIGHT KG/HR	LIQUID VOL M3/HR	NORM VAPOR M3/HR	SECTION	NUM TRAYS
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2 L	50.00	1566.92	1.96	1120.67	1	3.85
3 L	50.00	935.93	0.96	1120.73		
TOTALS	100.00	2502.85	2.92	2241.40		3.85

PRO/II 공정모사기로 계산된 최소이론단수는 3.85단이다. 여기에 응축기를 한 단으로 간주하면 최소이론단수는 총 4.85단이 된다. 이는 계단작도를 통해서 결정한 단수인 4.5단과 약간의 오차가 있다. 이는 이상용액으로 가정된 것과 NRTL모델식을 사용한 차이라고 할 수 있다. 그 다음 단계는 환류비를 여러 가지로 변화시켜 가면서 최적의 환류비를 결정하는 일이다. 아래 Figure 16에서 보면 환류비와 초기 장치 투자비용은 서로 반비례한다. 이는 환류비가 증가할수록 증류탑의 단수는 감소하는 것과 같다. 또한 환류비가 증가할수록 연간 운전비용은 비례해서 증가함을 알 수 있다. 이는 환류비가 증가할수록 응축기와 재비기의 용량이 커지는 것으로부터 이해될 수 있다. 증류탑에 대한 총투자비는 초기 장치투자비용(곡선 1)과 연간운전비용(곡선 2)를 합한 것과 같다.

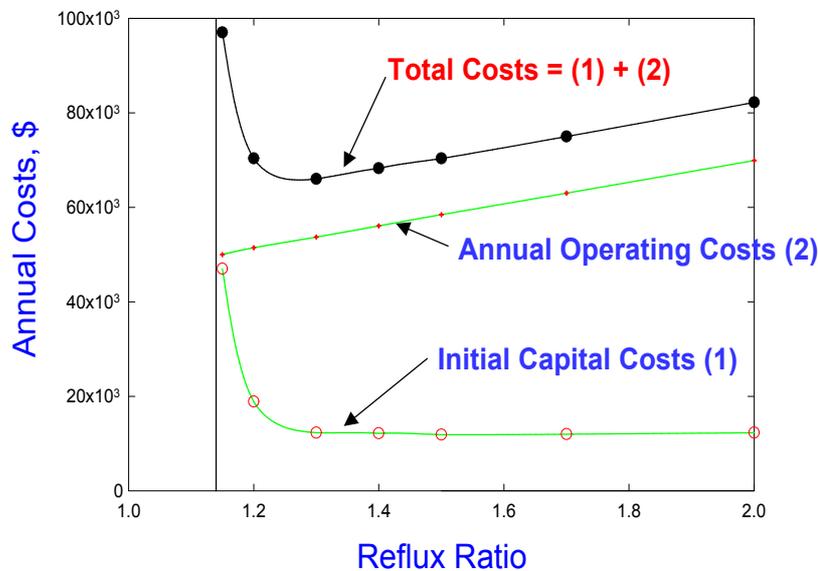


Figure 16 : 환류비의 함수로 표현한 초기장치투자비용과 연간운전비용 및 총투자비 곡선

류에 따른 한 단의 가격과 Utility 가격에 대한 정보가 필요하다. 그런데 현재로서는 이러한 상세한 정보는 알기 어려우므로 초기장치투자비용 대신에 소요되는 이론단수로 간주하고 연간운전비용 대신에 응축기와 재비기의 열량을 합한 양으로 하여 그래프를 작성한다. 이는 SHORTCUT을 여러번 시행해서 얻을 수 있는 결과이다. 메탄올-물계에 대한 SHORTCUT을 여러번 시행한 결과는 Table 2와 Figure 17에 요약해 놓았다.

Table 2 : SHORTCUT 모사 결과 (PRO/II 이용)

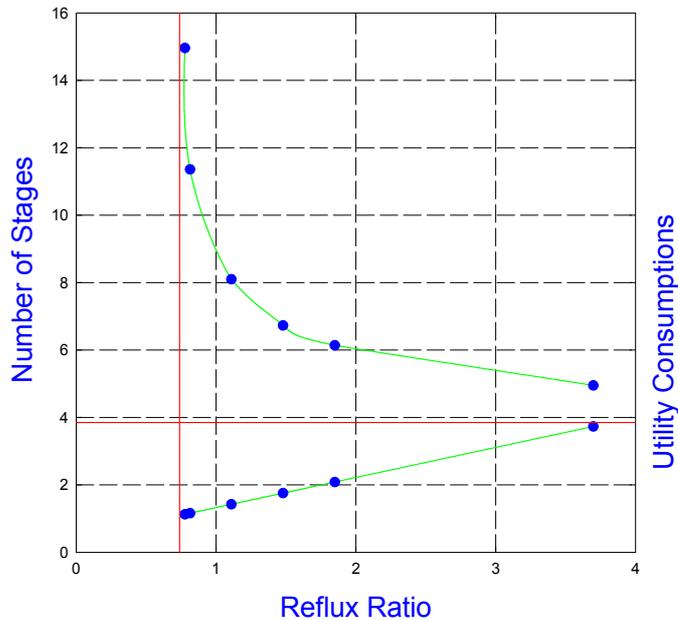


Figure 17 : 메탄올-물계에 적용한 환류비의 함수로 표현한 이론단수 및 Utility 소모량

Figure 16에서 보면 환류비에 대한 초기장치투자비용(증류탑의 단수)곡선의 굴곡이 가장 급격한 부분인 환류비가 1.2를 약간 넘어선 지점에서 총투자비용이 최소가 되는 최적의 환류비가 결정됨을 알 수 있다. 마찬가지로 방법을 메탄올-물계에도 적용해 보면 Figure 17에서는 환류비가 1.15근처인 이론단수 8단에서 최적점이 존재한다고 유추할 수 있다. 이론단수 8단은 계단작도를 통해서 구한 7단과는 1단의 차이가 난다. 그러면 다음 단계는 이제 이론단수 8단을 가지고 탑상제품에서 메탄올의 순도가 95mole%이고 탑저제품으로는 물의 순도가 95mole%인 증류탑의 Rigorous

R/R _{min}	Number of Tray	Reflux Ratio	Condenser Duty	Reboiler Duty	Total Utility Costs
1.00	∞	0.940	-	-	-
1.05	14.96	0.777	-7.923x10 ⁻¹	3.338x10 ⁻¹	1.1261
1.10	11.36	0.814	-8.088x10 ⁻¹	3.503x10 ⁻¹	1.1591
1.50	8.10	1.109	-9.407x10 ⁻¹	4.822x10 ⁻¹	1.4229
2.00	6.73	1.479	-1.106x10 ⁰	6.471x10 ⁻¹	1.7531
2.50	6.14	1.849	-1.271x10 ⁰	8.120x10 ⁻¹	2.0830
5.00	4.95	3.698	-2.095x10 ⁰	1.637x10 ⁰	3.7320
∞	3.85	∞	-	-	-

Simulation을 시행하는 일이다. 다음에는 이론단수 8단을 사용해서 메탄올 회수공정을 PRO/II를 이용하여 Rigorous Simulation을 수행한 Keyword Input과 결과요약을 나타내었다.

PRO/II Keyword Input Listing

```

TITLE PROJECT=CLASS, PROBLEM=STEP2, USER=Dr_JHCHO, DATE=06/25/01
PRINT INPUT=ALL, RATE=M, PERCENT=M
DIMENSION METRIC, TEMP=C, PRES=BAR
SEQUENCE PROCESS
COMPONENT DATA
LIBID 1,METHANOL/2,WATER
THERMODYNAMIC DATA
METHOD SYSTEM=NRTL
STREAM DATA
PROPERTY STREAM=1, TEMPERATURE=81.973, PRESSURE=1.2, PHASE=M, &
RATE (M)=100, COMPOSITION (M)=1, 50/2, 50
UNIT OPERATIONS
COLUMN UID=T01
PARAMETER TRAY=8, IO=100 DAMPING=0.4
FEED 1, 4
PRODUCT OVHD (M)=2, 50, BTMS (M)=3, SUPERSEDE=ON
CONDENSER TYPE=TFIX, PRESSURE=1.05, TEMPERATURE=45
DUTY 1, 1/2, 8
PSPEC PTOP=1.2, DPCOLUMN=0.1
PRINT PROPTABLE=PART
ESTIMATE MODEL=CONVENTIONAL
SPEC STREAM=2, PCT, COMP=2, WET, VALUE=5
SPEC STREAM=3, PCT, COMP=1, WET, VALUE=5
VARY DUTY=1, 2
END

```

PRO/II Keyword Output Summary

COLUMN SUMMARY

TRAY	TEMP DEG C	PRESSURE BAR	NET FLOW RATES			HEATER DUTIES M*KCAL/HR
			LIQUID	VAPOR	FEED	
			KG-MOL/HR			
1C	45.0	1.05	114.4			50.0L -1.4704
2	70.8	1.20	119.8	164.4		
3	73.0	1.22	117.2	169.8		
4	76.8	1.23	165.5	167.2	100.0M	
5	78.0	1.25	164.3	115.5		
6	80.9	1.27	161.1	114.3		
7	88.2	1.28	156.1	111.1		
8R	99.5	1.30		106.1		50.0L 1.0119

STREAM ID	1	2	3
NAME			
PHASE	MIXED	LIQUID	LIQUID
FLUID MOLAR PERCENTS			
1 METHANOL	50.0000	95.0000	5.0000
2 WATER	50.0000	5.0000	95.0000

TOTAL RATE, KG-MOL/HR 100.0000 50.0001 49.9999

4. ASPEN PLUS를 이용한 메탄올 회수공정의 모사

이번에는 PRO/II 공정모사기 대신에 ASPEN PLUS를 이용해서 메탄올-물계의 증류탑을 모사하는 과정을 기술해 보도록 한다. 우선 PRO/II의 경우와 마찬가지로 원료액의 공급압력인 1.2bar에서 증기의 분율이 50mole%인 조건을 다음과 같이 구한다. PRO/II에서는 Keyword로 입력했고 이번에는 Graphic으로 입력한다. 이에 대한 과정은 Figure 17부터 Figure 23사이에 나타내었다. 우선 Figure 17에는 Flash drum에 대한 그림과 입력 및 출력유에 대한 Stream number를 정의하였다. 또한 파일명을 Step1.bkp로 정의하였다.

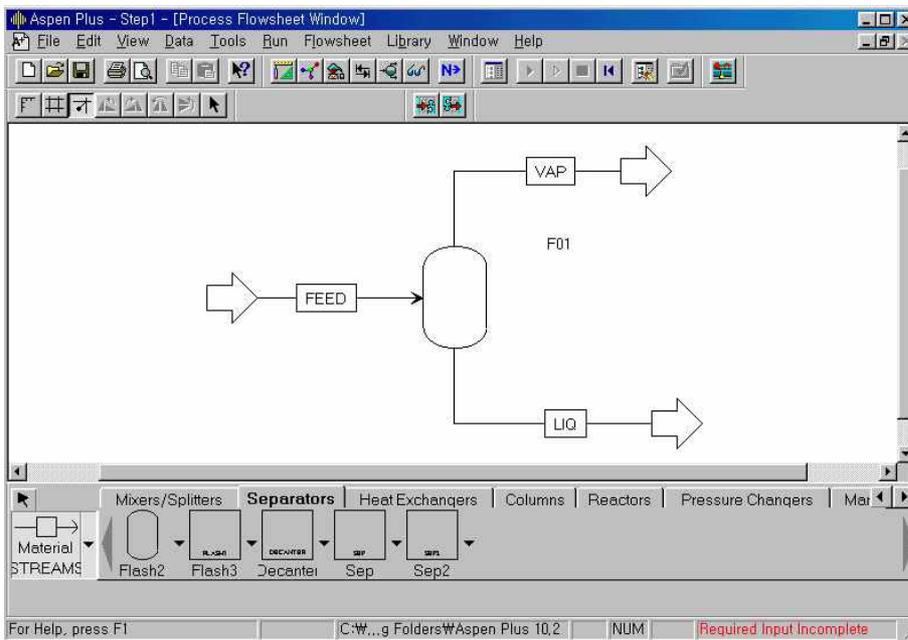


Figure 17 : Flowsheet of Two-phase Flash

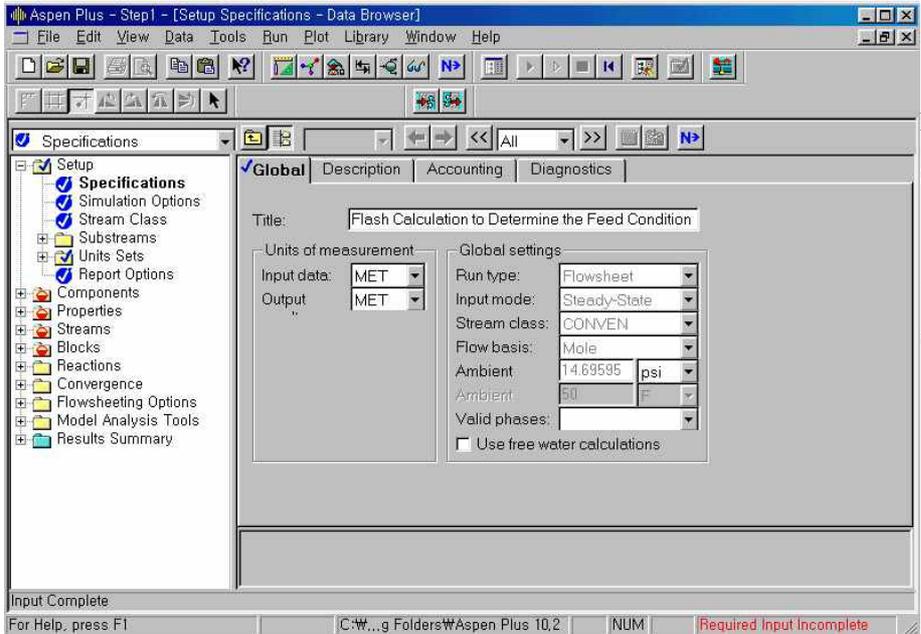


Figure 18 : Setup Specification

위의 Figure 18은 'Setup specification'이라고 해서 여기에서는 모사하려고 하는 내용에 대한 설명과 입력 및 출력에 사용되는 각종 단위를 어떠한 종류로 사용할 것인

지를 정할 수 있다. 이 부분에 대한 입력이 완결되면 그림의 왼쪽 부분처럼 파란색이 나타나고 반면에 입력이 완결되지 않았으면 빨간게 표시된다. 그 다음에 입력해야 할 사항은 모사에 쓰이는 성분들을 정의하는 것인데 'Component specification'항목을 바로 클릭해도 되고 Next button을 누르면 바로 해당부분으로 자동적으로 옮겨진다.

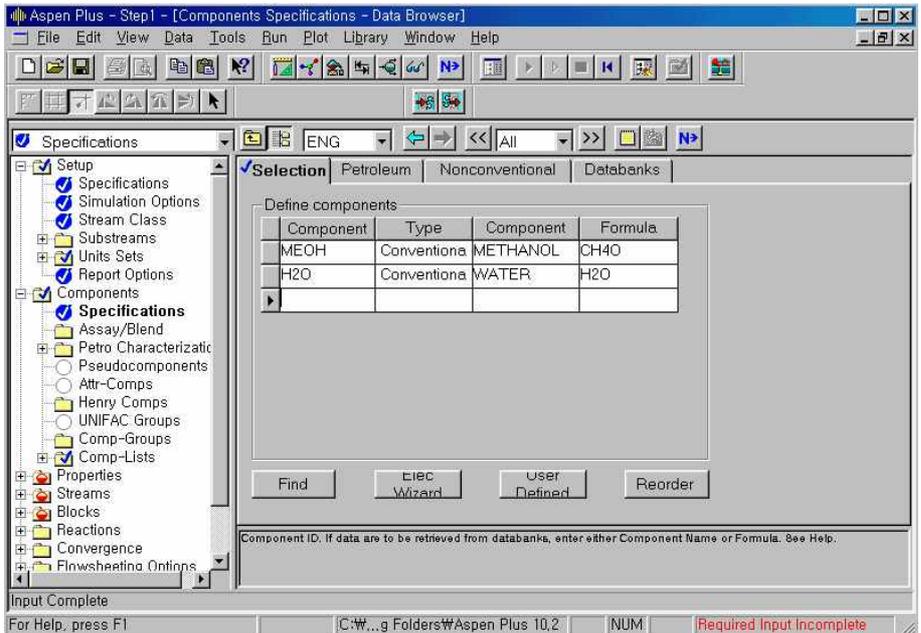


Figure 19 : Component Specification

위의 Figure 19와 같이 플래쉬 계산에서 사용될 메탄올과 물 성분에 대한 규정이 끝나면 'Component specification' 항목이 파랗게 된다. 그러면 이 부분에 대한 입력이 완결된 것이다. 다음은 플래쉬 계산의 정확한 모사에 사용될 열역학 모델식을 선정하는 것인데 이는 바로 밑에 위치한 'Property specification' 항목에서 NRTL 모델식을 선정하면 된다. 열역학 모델식의 입력이 완결

되면 Figure 20과 같이 나타날 것이다.

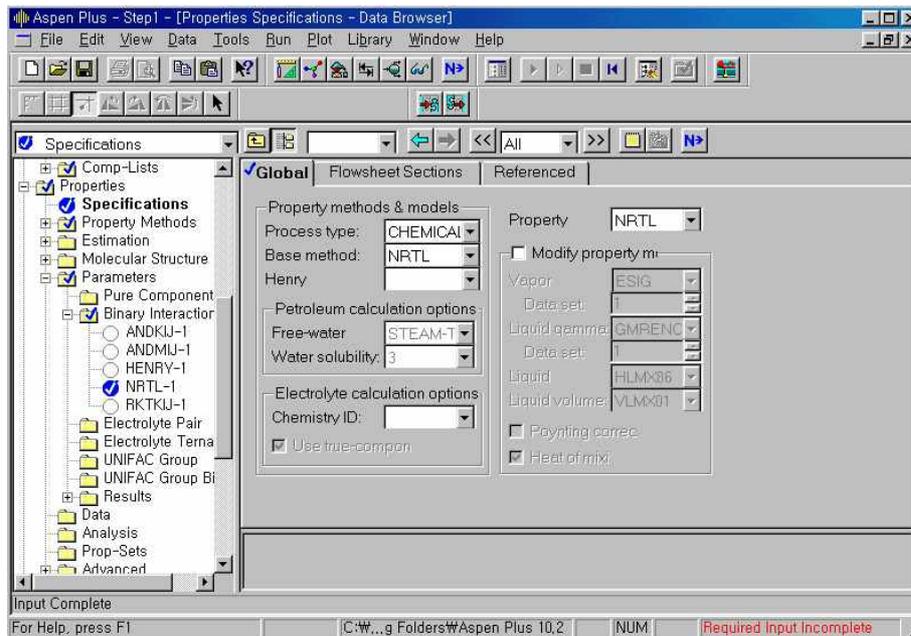


Figure 20 : Property Specification

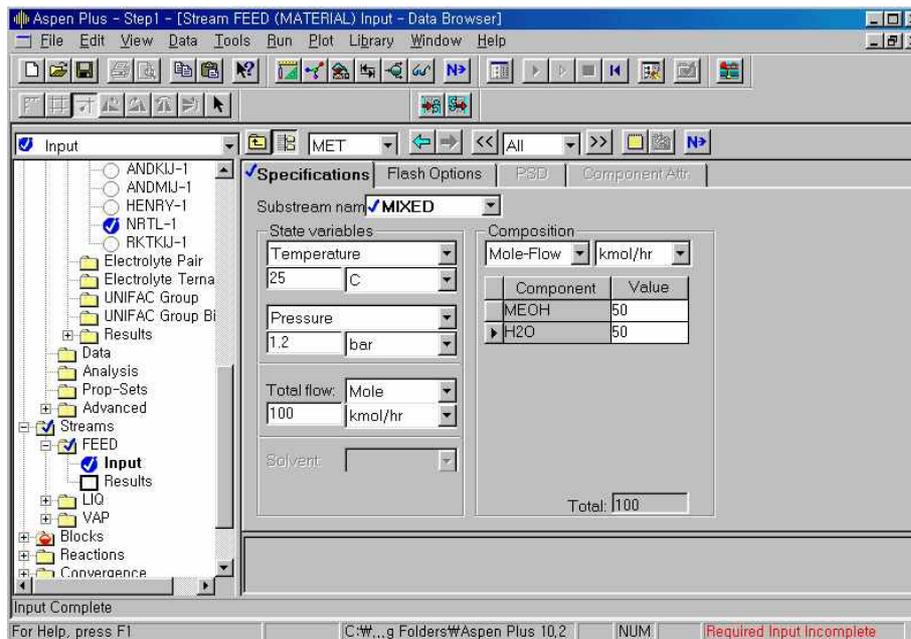


Figure 21 : Stream Specification

네 번째로는 입력액의 온도, 압력, 조성 및 유량을 정하는 일이다. 이는 Figure 21과 같아질 것이다. 여기에서 오른쪽 아랫부분을 주목할 필요가 있는데 즉, “Required Input Incomplete”라고 되어있다. 이말은 아직 입력이 완결되지 않았다는 뜻이다. 즉, 플래쉬 조건을 입력해야 한다. Next button을 클릭하면 해당부분으로 자동적으로 이동할 것이다.

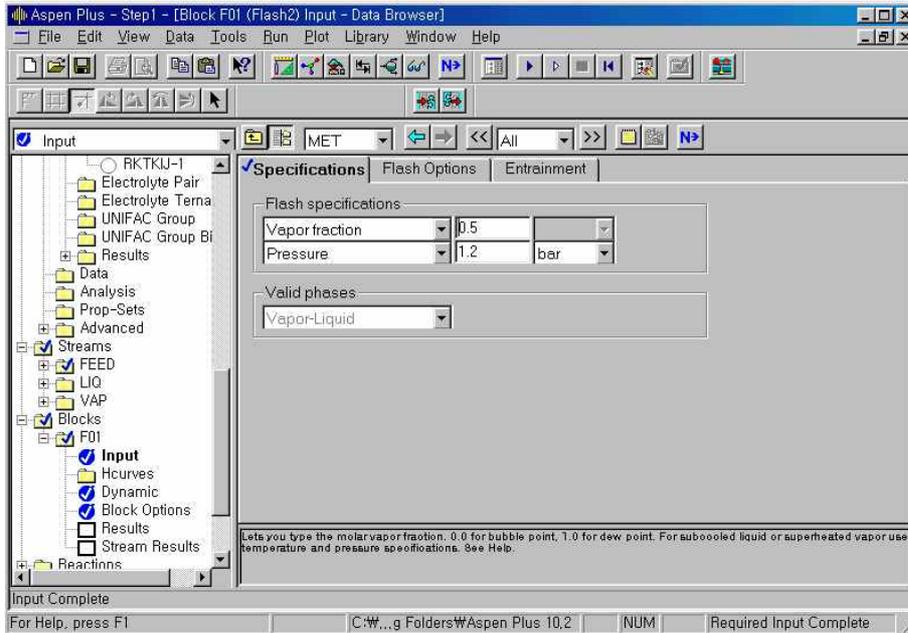


Figure 22 : Block Specification

위의 Figure 22에서 보면 압력이 1.2bar인 조건하에서 Vapor fraction이 0.5로 주어졌다. 이는 우리가 구하려고 하는 조건과 일치한다. 이러한 조건하에서 ASPEN PLUS를 실행시키면 다음과 같은 결과가 얻어진다. 결과를 보면 입력압력이 1.2bar인 조건하에서 증기의 분률이 50mole%(0.5fraction)인 온도는 82.074℃로써 PRO/II의 결과인 81.973℃와 거의 같은 결과가 얻어진다.

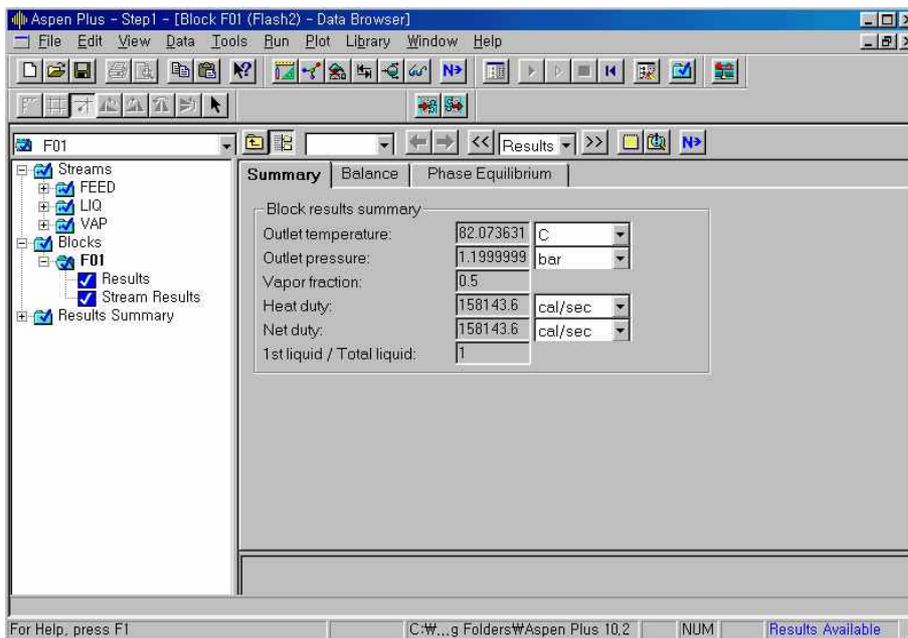


Figure 23 : Flash Calculation Simulation Results

이제 증류탑으로 주입되는 원료액의 공급조건이 결정되었으므로 분리에 필요한 최소이론단수 및 최소환류비를 정하는 작업을 할 차례이다. PRO/II에서는 이를 'Shortcut'이라고 부르지만 ASPEN PLUS에서는 이를 'DSTWU'라고 부른다.

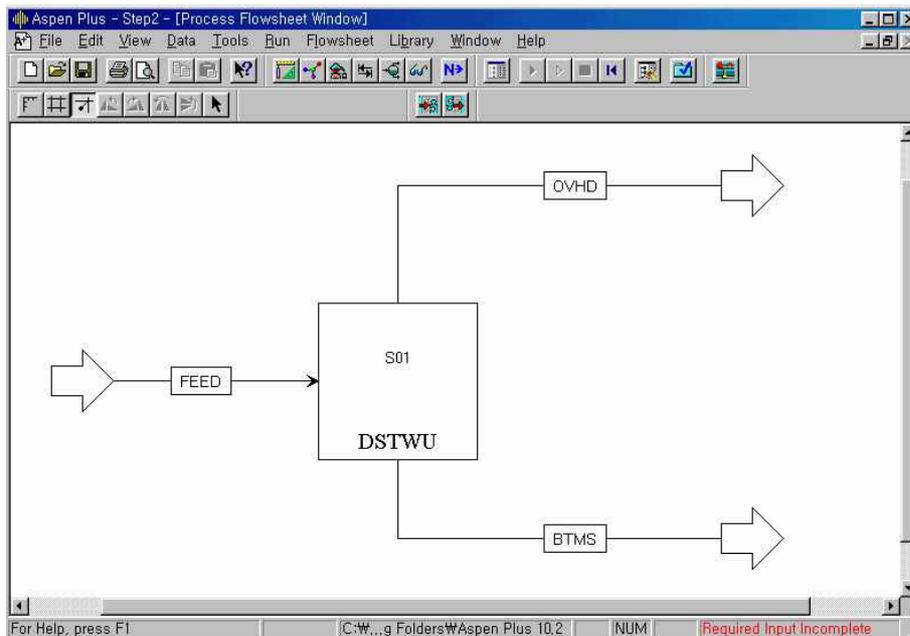


Figure 24 : Flowsheet of DSTWU for the separation of methanol-water

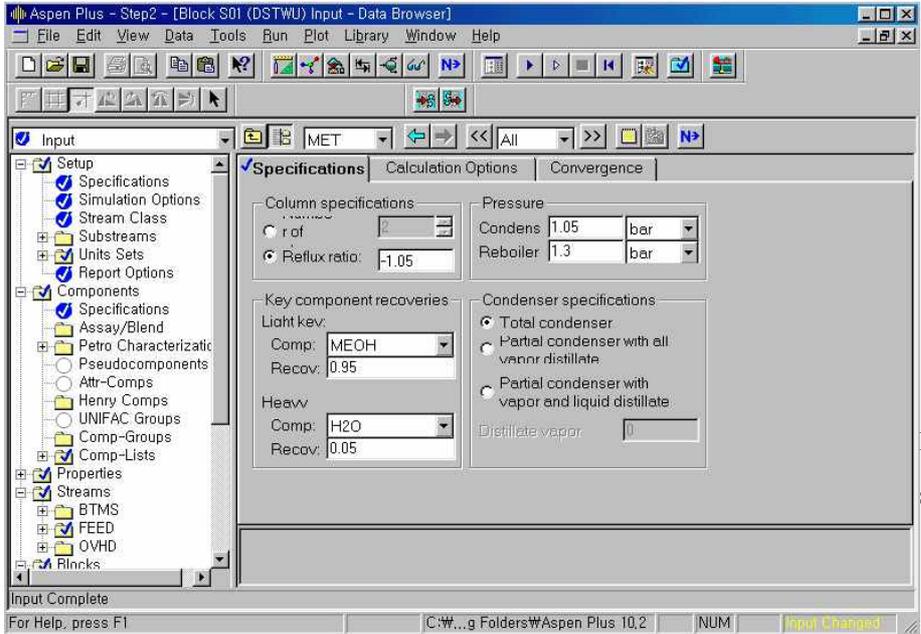


Figure 25 : Block specification for DSTWU

위의 Figure 25에서 보면 PRO/II를 이용해서 Shortcut을 수행할 때와 마찬가지로 탑상의 압력은 1.05bar로 탑저의 압력은 1.30bar로 정하였으며, 탑상에서 메탄올과 물의 회수율은 몰분율로 0.95와 0.05로 정하였다. 그런데 여기에서 Reflux ratio에 해당하는 블록에 -1.05로 표시해 놓았는데 이는 뒤에 그 이유가 명백해질 것이다. 또한 오른쪽 아랫부분에 'Input Changed'라고 표시되어 있는데 이는 Step1.bkp의 파일을 이용해서 변형한 것이므로 처음의 플래쉬 계산을 할 때와 입력이 변경되었다는 뜻이다. 하지만 또 다른 조건에서의 입력이 완결되었음을 의미한다.

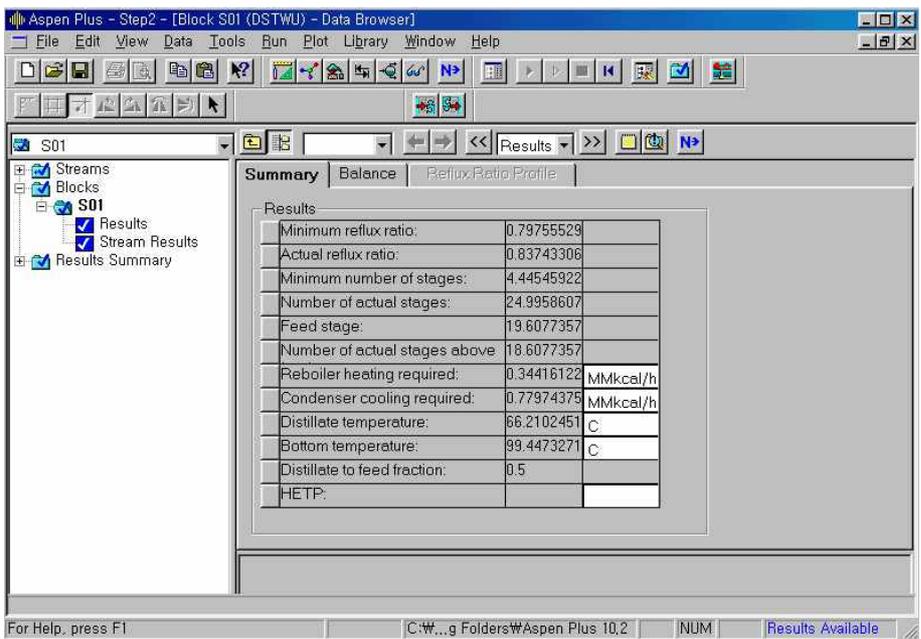


Figure 26 : DSTWU Modeling Results

Figure 26에서 보면 PRO/II의 Shortcut 결과와는 약간의 차이가 남을 알 수 있다. 우선 최소이론단 수는 ASPEN PLUS에서는 4.45단으로 PRO/II의 결과인 3.85단보다 약간 높음을 알 수 있다. 이는

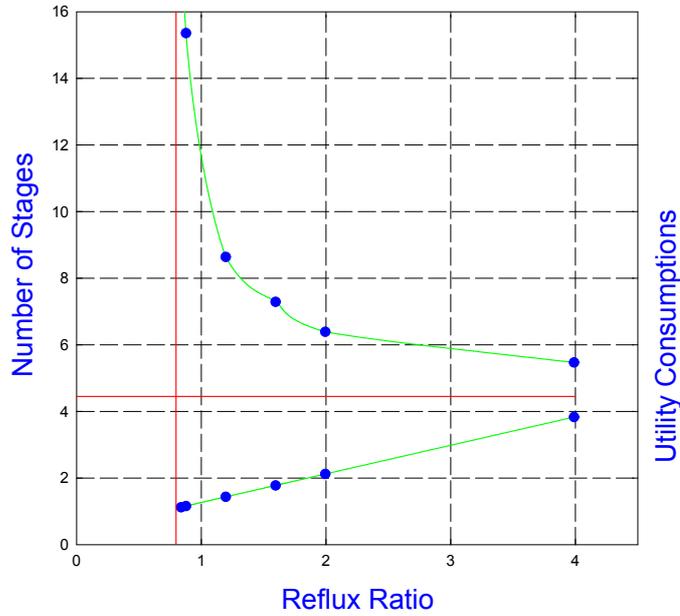
ASPEN PLUS에서는 응축기를 최소단수에 한단으로 포함시키지만 PRO/II에서는 별도로 취급하는 차이이다. 또한 PRO/II에서는 응축기의 종류를 Sub-cooled type으로 선정할 수 있지만 ASPEN PLUS에서는 Bubble type으로 선정된 차이이다. 또한 이로 인해서 최소환류비도 약간의 차이가 난다. ASPEN PLUS를 이용해서 Table 2와 같은 작업을 계속하면 아래의 Table 3을 얻을 수 있다.

Table 3 : DSTWU Case Study Results using ASPEN PLUS

위의 Table 3의 과정을 그림으로 나타내면 다음의 Figure 27을 얻는다.

R/R _{min}	Number of Tray	Reflux Ratio	Condenser Duty	Reboiler Duty	Total Utility Costs
1.00	∞	0.798	-	-	-
1.05	25.00	0.837	-0.7797	0.3442	1.1239
1.10	15.33	0.877	-0.7976	0.3621	1.1597
1.50	8.64	1.196	-0.9357	0.5001	1.4358
2.00	7.29	1.595	-1.1069	0.6713	1.7782
2.50	6.39	1.949	-1.2785	0.8429	2.1214
5.00	5.47	3.988	-2.1334	1.6978	3.8312
∞	4.45	∞	-	-	-

Figure 27 : 메탄올-물계에 적용한 환류비 대 이론단수 및 Utility 소모량 (ASPEN PLUS)



위의 Figure 27에서도 Figure 17의 경우와 마찬가지로 환류비가 1.15 근처인 이론단수가 약 8단 근처에서 환류비 대 이론단수의 곡선이 급격히 변화한다. 이 지점을 최적의 환류비 및 최적의 이론단수로 간주하고 증류탑의 Rigorous Modeling을 수행해 보자. PRO/II에서는 COLUMN이라고 부르고 ASPEN PLUS에서는 RADFRAC이라고 한다. 이 과정은 Figure 28에서 Figure ?? 사이에 자세하게 나타내었다. 우선 Model library에서 Radfrac을 선정한 후에 입력과 출력 Stream을 연결한 후 Figure 28과 같이 증류탑을 완성한다. 그 다음에

나머지 조건은 같으며 Block option에서 Figure 29에서 Figure 37과 같이 입력한다.

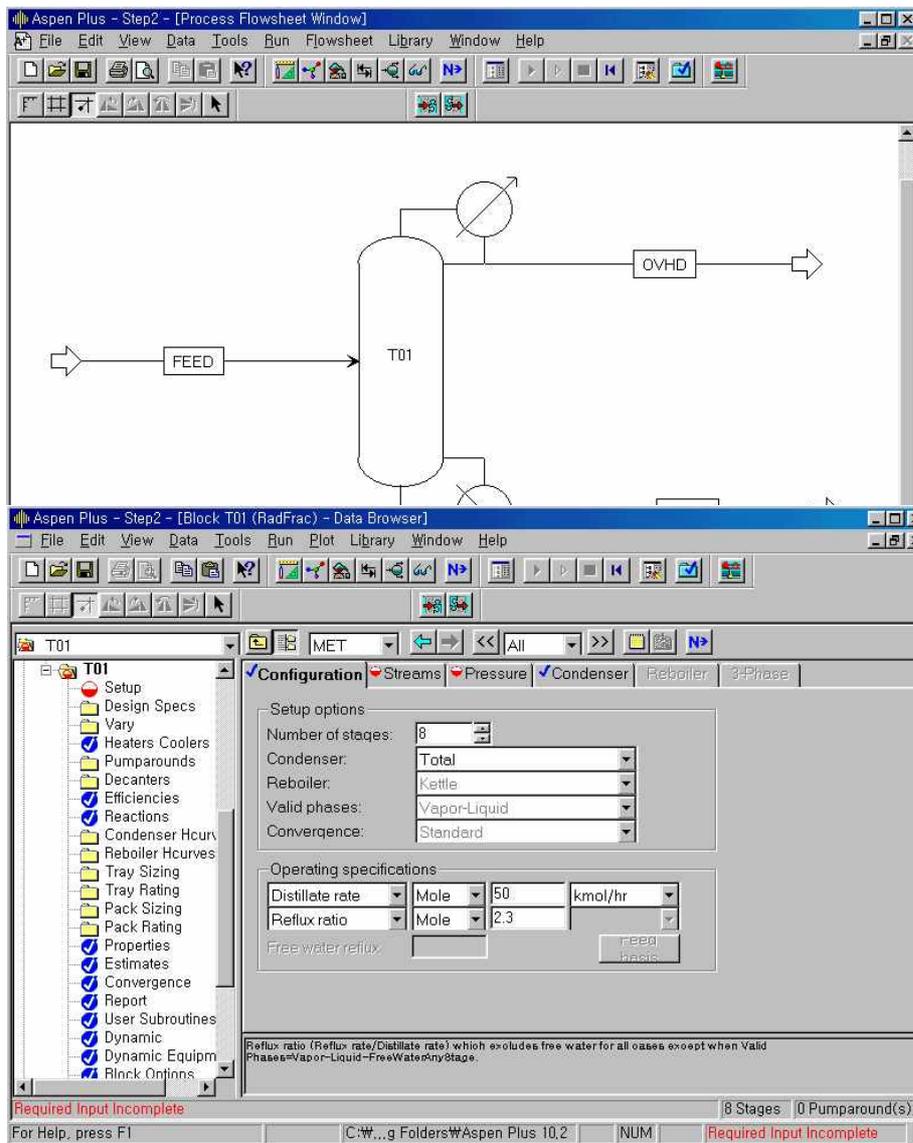


Figure 28 : Flowsheet of RADFRAC for the separation of methanol and water

Figure 29 : Block specification (1) : Configuration

위의 Figure 29에서 보면 앞서 적용한 PRO/II에서와 같이 이론단수 8단과 Total condenser 및 초기 가정치로서 Top Distillate Rate가 50Kmol/hr를 선정하고 환류비는 2.3을 선정하였다. 이제 공급단의 위치 및 증류탑의 압력분포 및 응축기의 온도를 선정하고 탑상과 탑저의 제품의 순도를 규정하면 된다.

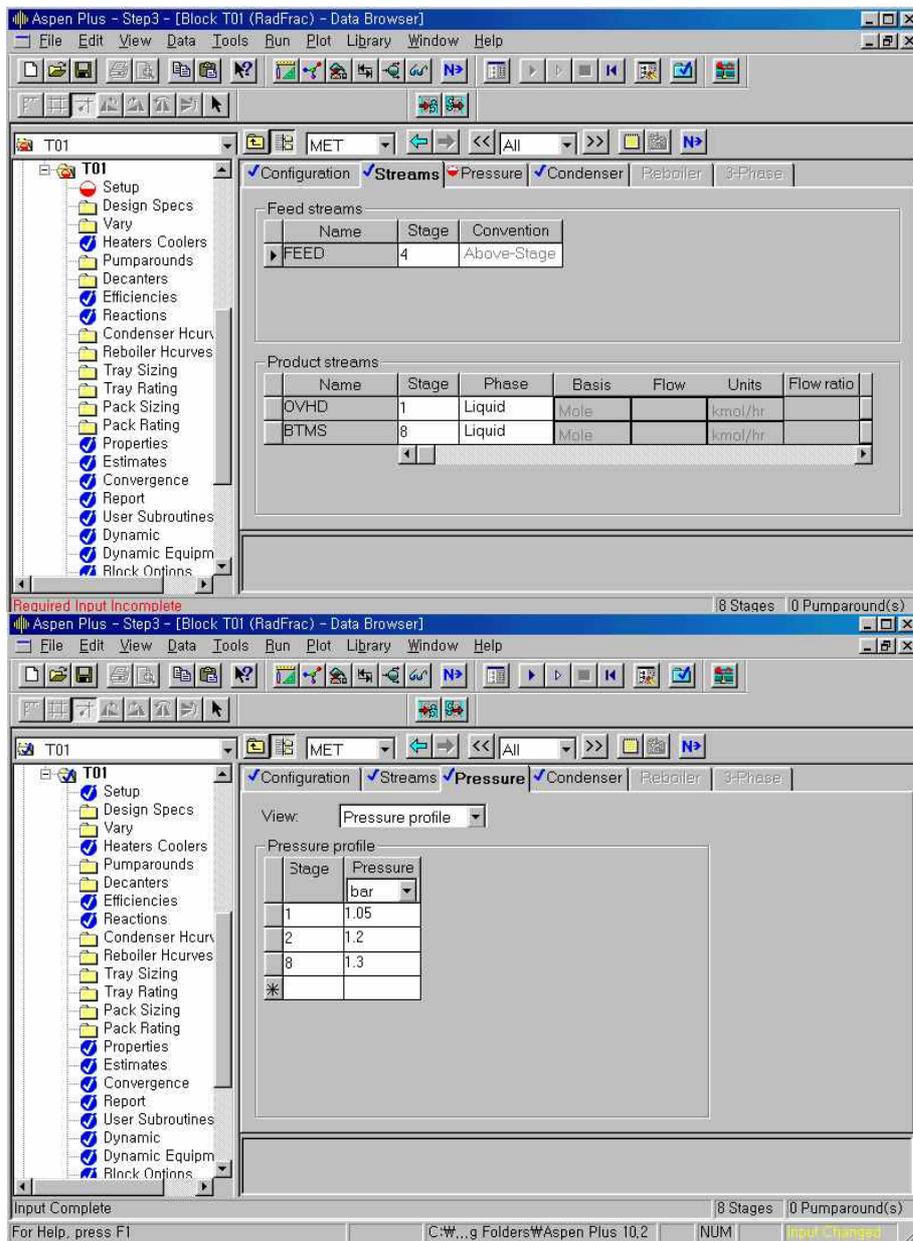


Figure 30 : Block specification (2) : Streams

Figure 31 : Block specification (3) : Pressure Profile

위의 Figure 31을 보면 필요한 모든 입력이 완결된 것처럼 보인다. 하지만 응축기의 온도를 규정해 주지 않았기 때문에 이 경우에 그냥 모사를 수행하게 되면 Bubble condenser로 계산된다. 따라서 Condenser항을 클릭해서 온도를 규정해 준 이후에 모사를 수행해야 한다. 이것은 Figure 32에 나타내었다.

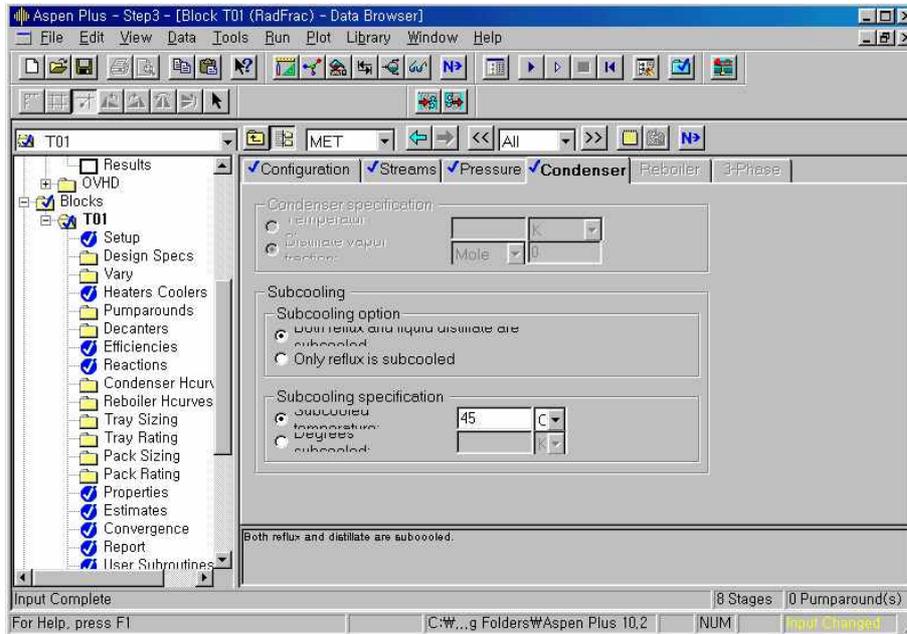


Figure 32 : Block specification (4) :

Condenser Temperature Specification

여기에서 모든 것이 끝난 것은 아니다. 이제 해야 할 작업은 탑상제품에서 메탄올의 순도가 95mole%가 되어야 하고 탑저에서는 물의 순도가 95mole% 이상이 되어야 한다. 이것은 Figure 33 에서 Figure ?? 사이에 나타내었다.

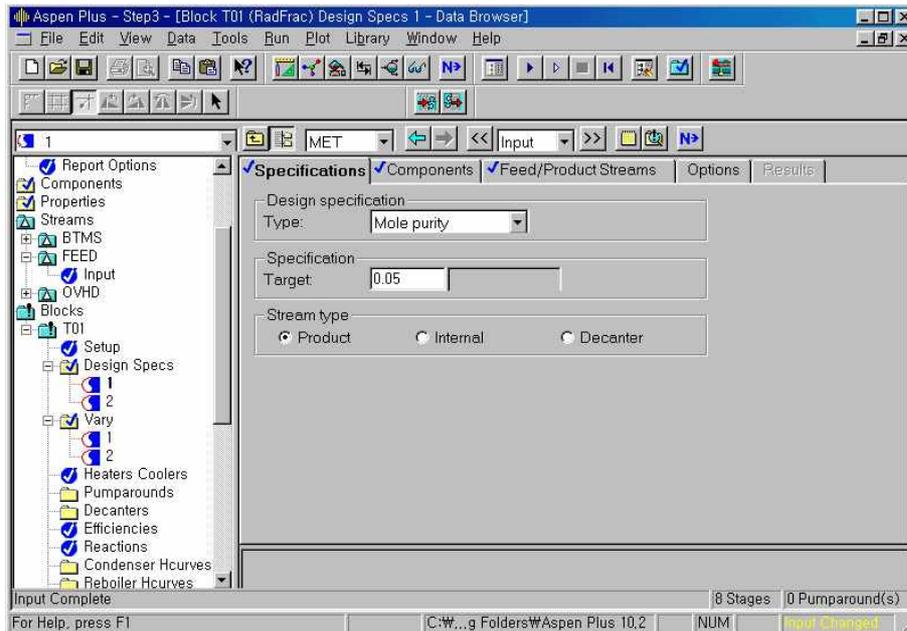


Figure 33 : Block specification (5) : Design specification (1)

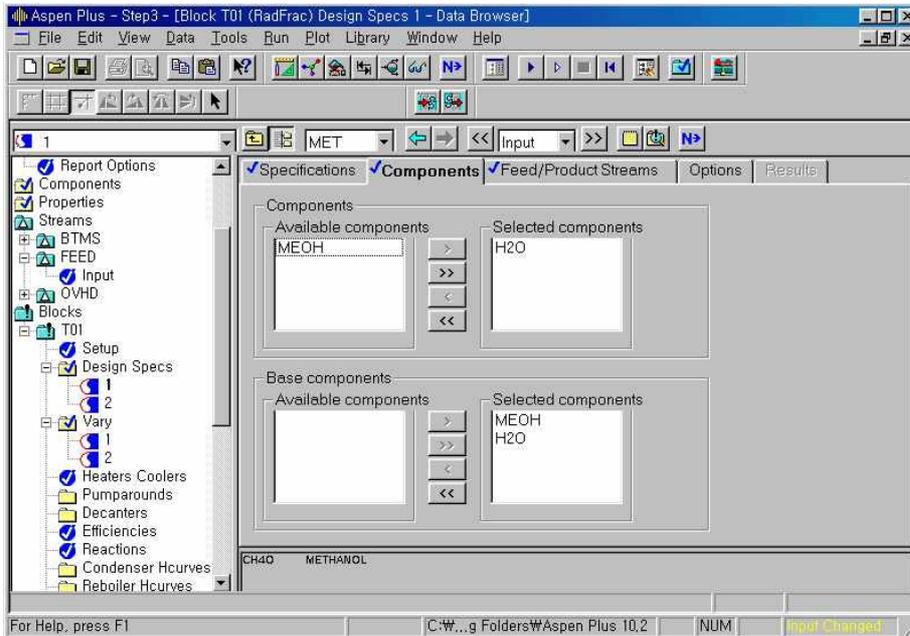


Figure 34 : Block specification (6) : Design specification (2)

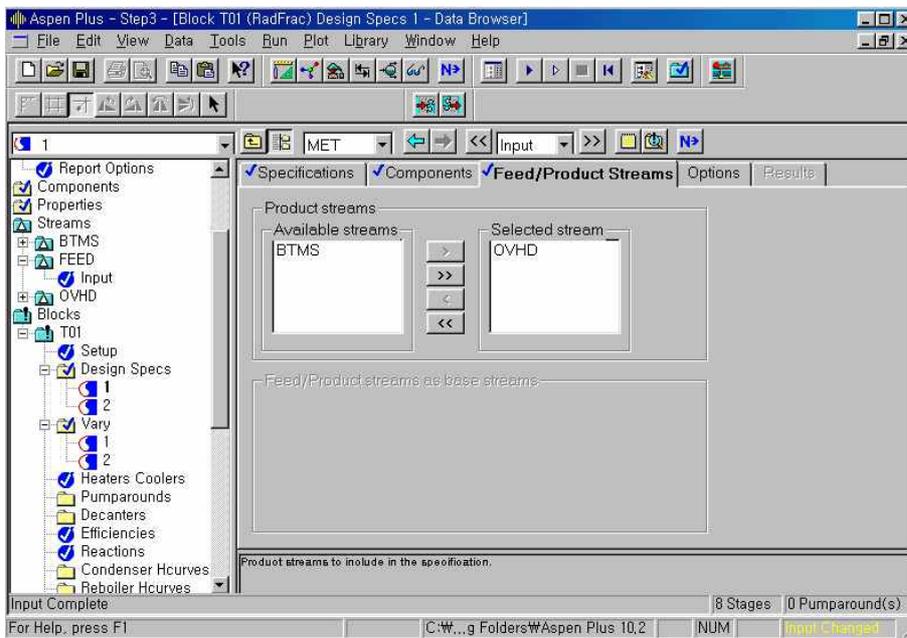


Figure 35 : Block specification (7) : Design specification (3)

이제 탑상제품에서 Heavy Key Component인 물의 함량을 몰분율로 0.05가 되도록 환류비를 변수로 선정하면 된다.

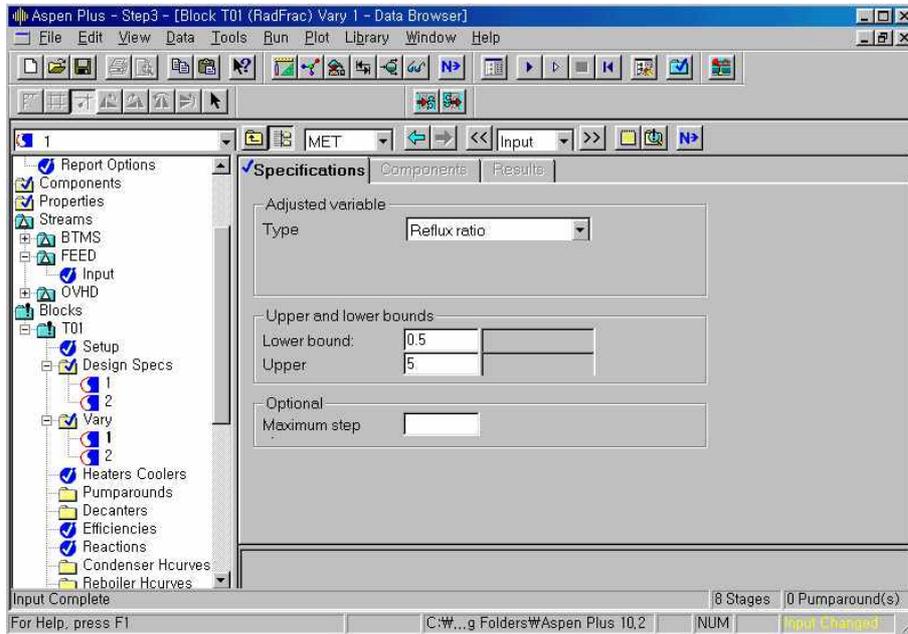


Figure 36 : Block specification (8) : Variable (1)

이 과정과 마찬가지로 탑저에서의 Light Key Component인 메탄올의 물분율을 0.05로 맞추기 위해서 Distillate Rate를 변수로 선정하면 된다. 그러면 이 증류탑을 모사한 결과는 다음 Figure 37에서 Figure 39 사이에 나타내었다.

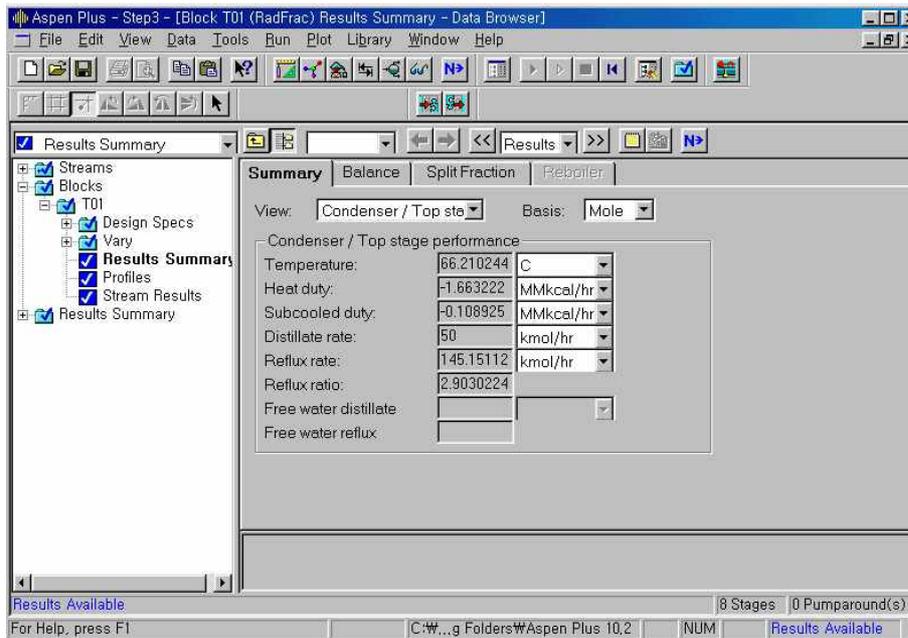


Figure 37 : RADFRAC Modeling Results (1)

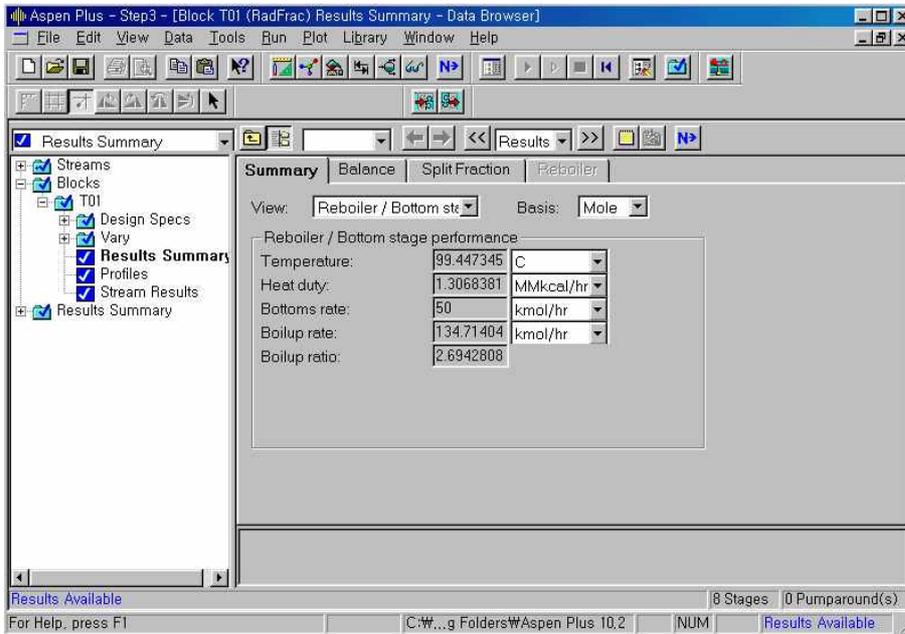


Figure 38 : RADFRAC Modeling Results (2)

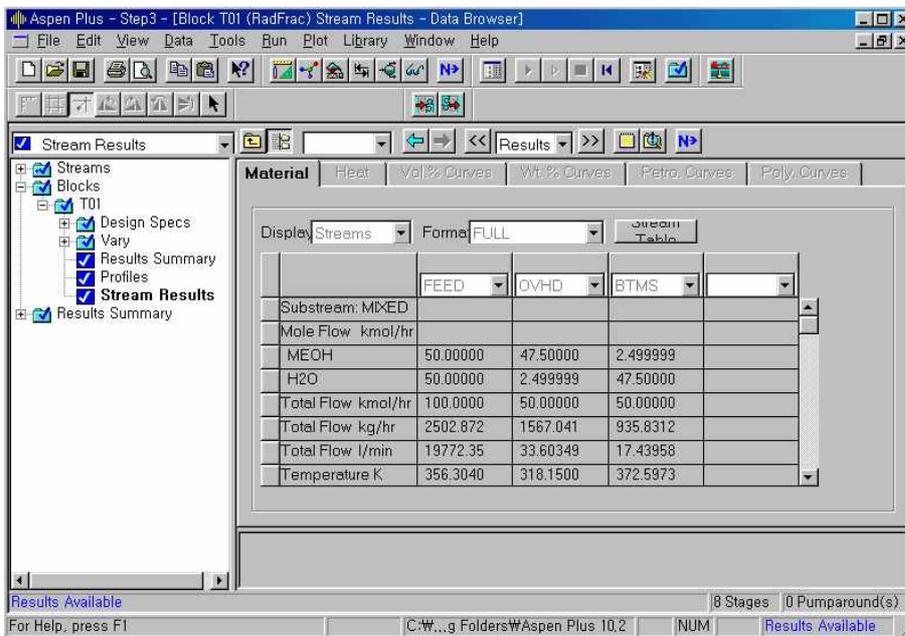


Figure 39 : RADFRAC Modeling Results (3)

5. 결론

우리는 지금까지 메탄올-물 계의 혼합물로부터 각각의 성분의 순도를 증류탑을 이용해서 높이는 과정을 첫째 전통적인 McCabe-Thiele법과 상용성 화학공학 모사기인 PRO/II와 ASPEN PLUS를 이용해서 수행하는 과정에 대해서 비교적 자세히 알아보았다. 계단작도를 이용하는 경우에는 이상용액의 거동을 가정했으므로 실제용액의 거동과는 차이가 있어서 그만큼 오차가 날 것이고 또한 물과 메탄올 각각의 몰당 증발잠열이 같다는 가정에 의해서도 또한 차이가 날 것이다. 이에

반해서 PRO/II와 ASPEN PLUS를 이용해서 증류탑을 모사한 결과는 거의 동일한 결과가 얻어짐을 알 수 있었다.